

10/510642 日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/04417

07.04.03

Rec'd PCT/PTO 08 OCT 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-108352

[ST.10/C]:

[JP2002-108352]

出 願 人

Applicant(s):

科学技術振興事業団

REC'D 05 JUN 2003

WIPO

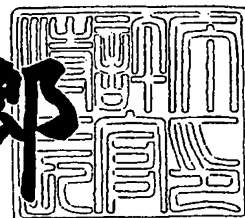
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035882

Best Available Copy

【書類名】 特許願

【整理番号】 E051P32

【提出日】 平成14年 4月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22C 45/04
H01F 1/14

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川内元支倉 3 5 川内住宅 1 1 - 8
0 6

【氏名】 井上 明久

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048541

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 軟磁性Co基金属ガラス合金

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の組成式で表され、過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が40 K以上で、換算ガラス化温度 T_g/T_m が0.59以上であり、2.0 A/m以下の低い保磁力を有することを特徴とするガラス形成能が高い軟磁性Co基金属ガラス合金。



ただし、 a , b , n は原子比であり、 $0.1 \leq a \leq 0.17$, $0.06 \leq b \leq 0.15$, $0.18 \leq a + b \leq 0.3$, $0 \leq n \leq 0.08$, M はZr, Nb, Ta, Hf, Mo, Ti, V, Cr, Pd, Wのうちの一種または二種以上の元素であり、 $3\text{原子}\% \leq x \leq 10\text{原子}\%$ である。

【請求項2】 P, C, Ga, Geのうちから選択される一種または二種以上の元素を3原子%以下含むことを特徴する請求項1に記載の軟磁性Co基金属ガラス合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低い保磁力を有するガラス形成能が高い軟磁性Co基金属ガラス合金に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、金属ガラスと言え、1960年代において最初に製造されたFe-P-C系の金属ガラス、1970年代において製造された(Fe, Co, Ni)-P-B系合金、(Fe, Co, Ni)-Si-B系合金、(Fe, Co, Ni)-(Zr, Hf, Nb)系合金、(Fe, Co, Ni)-(Zr, Hf, Nb)-B系合金が知られている。

【0003】

これらの合金は、いずれも、 10^4 K/s以上の冷却速度で急冷凝固する必要がある、得られた試料の厚さは200 μm 以下の薄帯であった。また、高いガラス形成能を示す合金系として、1988年～2001年にかけて、Ln-Al-TM、Mg-Ln-TM、Zr-Al-TM

、Pd-Cu-Ni-P、(Fe, Co, Ni)-(Zr, Hf, Nb)-B、Fe-(Al, Ga)-P-B-C、Fe-(Nb, Cr, Mo)-(Al, Ga)-P-B-C、Fe-(Cr, Mo)-Ga-P-B-C、Fe-Co-Ga-P-B-C、Fe-Ga-P-B-C、Fe-Ga-P-B-C-Si (ただし、Lnは希土類元素、TMは遷移金属である)系などの組成のものが発見された。これらの合金系では、直径または厚さ1mm以上の金属ガラス棒が作製できる。

【0004】

本発明者らは、先に過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が20～45 K、保磁力(Hc)が2～9 A/mを有するCo-(Fe, Ni)-(Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, Mo, W)-(Cr, Mn, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Al, Ga, Si, Ge, C, P)-Bの軟磁性金属ガラス合金を発明し、特許出願した(特開平10-324939号公報)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

これまで、本発明者は、Co基軟磁性金属ガラス合金系を幾つか見出した。しかし、従来のものは単ロール法を用いた薄帯であり、保磁力も大きく、軟磁性合金の応用の点から見ると、バルク金属ガラス合金系で低保磁力のものが望ましい。

【0006】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、上述の課題を解決することを目的として種々の合金組成について探査した結果、Co-B-Si系合金において、明瞭なガラス遷移と広い過冷却液体域を示し、ガラス形成能がより高い軟磁性Co基金属ガラス組成を見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、下記の組成式で表され、過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が40 K以上で、換算ガラス化温度 T_g/T_m が0.59以上であり、2.0 A/m以下の低い保磁力(Hc)を有することを特徴とするガラス形成能が高い軟磁性Co基金属ガラス合金である。



ただし、a, b, n は原子比であり、 $0.1 \leq a \leq 0.17$, $0.06 \leq b \leq 0.15$, $0.18 \leq a + b \leq 0.3$, $0 \leq n \leq 0.08$, MはZr, Nb, Ta, Hf, Mo, Ti, V, Cr, Pd

，Wのうち的一种または二種以上の元素であり、 $3 \text{ 原子}\% \leq x \leq 10 \text{ 原子}\%$ である。

【0008】

上記の合金組成において、単ロール液体急冷法により作製した厚さ0.2 mm以上の薄帯金属ガラスの $\Delta T_x = T_x - T_g$ （ただし、 T_x は、結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度）の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x は40 K以上で、換算ガラス化温度 T_g/T_m は0.59以上である。

【0009】

上記の組成式で示す組成を持つ合金を用いて、銅鑄型鑄造法により作製した金属ガラスは、熱分析を行う際、顕著なガラス遷移および結晶化による発熱が観察され、ガラス形成の臨界厚さまたは直径が1.5 mmであり、銅鑄型鑄造法により金属ガラスが作製できる。また、このガラス合金は2.0 A/m以下の低保磁力(Hc)など優れた軟磁気特性を示し、トランスや磁気センサーとして非常に有用である。

【0010】

本発明の上記合金組成において、主成分であるCoは、磁性を担う元素であり、高い飽和磁化と優れた軟磁気特性を得るために重要であり、約56～80原子%含有する。

【0011】

本発明の上記合金組成において、金属元素Feは、約8原子%以下、好ましくは2～6原子%の添加により、保磁力を1.5A/m以下に低減するのに有効である。

【0012】

本発明の上記合金組成において、半金属元素B，Siは、アモルファス相の形成を担う元素であり、安定なアモルファス構造を得るために重要である。Co-Fe-B-Siの原子比は $n + a + b$ が0.18～0.38とし、残余をCoとする。 $n + a + b$ がこの範囲を外れるとアモルファス相の形成が困難である。BとSiはともに含有される必要があり、一方が上記組成範囲から外れると、ガラス形成能が劣り、バルクガラス合金の形成が困難である。

【0013】

本発明の上記合金組成式において、M元素の添加はガラス形成能の向上に有効である。本発明の合金組成においては、Mは3原子%以上10原子%以下の範囲で添加する。この範囲を外れて、Mが3原子%未満であると過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が消滅するために好ましくなく、10原子%よりも大きくなると飽和磁化が減少するために好ましくない。

【0014】

本発明の上記組成の合金には、さらに、P, C, Ga, Geのうちから選択される一種または二種以上の元素を3原子%以下含ませることができる。これらの元素を含ませることにより、保磁力は1.5 A/mから0.75 A/mまで減少し、つまり、軟磁気特性が向上するが、3原子%を超えると、Coの含有量が下がり、飽和磁化が下がる。そこで、これら元素の含有量は3原子%以下とする。

【0015】

本発明の上記合金組成において、組成域からのずれにより、ガラス形成能が劣り、溶湯から凝固過程にかけて結晶化が生成・成長し、ガラス相に結晶相が混在した組織になる。また、この組成範囲から大きく離れるとき、ガラス相が得られず、結晶相となる。

【0016】

本発明に係わる合金系は、ガラス形成能が高いため、銅製金型鑄造すると直径1.5 mmの金属ガラス丸棒が作製できるが、同様な冷却速度で、回転水中紡糸法により、直径0.4 mmまでの細線、アトマイズ法により、直径0.5 mmまでの金属ガラス粉末を作製できる。

【0017】

【実施例】

(実施例1～10、比較例1～7)

以下実施例に基づき本発明を具体的に図面を参照して説明する。

図5に、金型鑄造法により直径0.5 mm～2 mmの合金試料を作製するのに用いた装置を側面から見た概略構成を示す。まず、アーク溶解により所定の成分組成を有する溶融合金1を作り、これを先端に小孔(孔径0.5 mm)を有する石英管3に挿入し、高周波発生コイル4により加熱溶融した後、その石英管3を直径0.5

～2mmの垂直な孔5を鑄込み空間として設けた銅製鑄型6の直上に設置し、石英管3内の溶融金属1をアルゴンガスの加圧 (1.0 Kg/cm^2) により石英管3の小孔2から噴出し、銅製鑄型6の孔に注入してそのまま放置して凝固させて直径0.5 mm、長さ50 mmの鑄造棒を得た。

【 0 0 1 8 】

表1に、実施例1～10、比較例1～7の合金組成および示差走査熱量計を用いて測定したガラス遷移温度 (T_g)、結晶化開始温度 (T_x) を示す。また、試料中に含まれるガラス相の体積分率 ($V_f\text{-amo.}$) は、示差走査熱量計を用いて、結晶化による発熱量を完全ガラス化した単ロール型液体急冷法による薄帯との比較により評価した。

【 0 0 1 9 】

さらに、飽和磁化 (I_s)、保磁力 (H_c) をそれぞれ、試料振動型磁力計およびI-Hループトレーサーを用いて測定した結果を示す。また、各実施例および比較例の鑄造棒のガラス化の確認をX線回折法および試料断面の光学顕微鏡観察で行った。

【 0 0 2 0 】

本発明の実施例1～10は、 $\Delta T_x = T_x - T_g$ (ただし、 T_x は、結晶化開始温度、 T_g はガラス遷移温度) の式で表される過冷却液体の温度間隔 ΔT_x は40 K以上で、直径1～1.5 mmの鑄造棒でガラス相の体積分率 ($V_f\text{-amo.}$) は100%である。

【 0 0 2 1 】

これに対して、比較例1～2は、M元素の含有量が3原子%以下、また、M元素を含有していないため直径0.5 mmの鑄造棒で結晶質であった。また、比較例3はM元素のNbを含有しているが、その含有量が11原子%であり、本発明の合金組成の範囲を外れるため、直径0.5 mm鑄造棒で結晶質であった。さらに、比較例4～7はM元素を1～10原子%の範囲で含むが、SiまたはBを全く含有していない、また、SiまたはBの含有量が組成式で示すaまたはbの範囲を外れるため、直径0.5 mmの鑄造棒で結晶質であった。

【 0 0 2 2 】

【表 1】

	合金組成	直径 (mm)	T_g (K)	T_x (K)	$T_x - T_g$ (K)	T_g/T_n	V_{c-amn}	I_s (T)	H_c (A/m)
実施例 1	$(Co_{0.75}B_{0.15}Si_{0.10})_{96}Nb_4$	1.0	810	850	40	0.60	100	0.61	1.8
実施例 2	$(Co_{0.705}Fe_{0.045}B_{0.15}Si_{0.10})_{96}Nb_4$	1.0	820	862	42	0.61	100	0.60	1.5
実施例 3	$(Co_{0.705}Fe_{0.045}B_{0.15}Si_{0.10})_{94}Nb_6$	1.5	850	890	40	0.63	100	0.42	1.2
実施例 4	$(Co_{0.705}Fe_{0.045}B_{0.15}Si_{0.10})_{92}Nb_8$	1.5	875	915	40	0.64	100	0.38	1.0
実施例 5	$(Co_{0.705}Fe_{0.045}B_{0.15}Si_{0.10})_{96}Zr_4$	1.0	800	845	45	0.59	100	0.70	1.5
実施例 6	$(Co_{0.705}Fe_{0.045}B_{0.15}Si_{0.10})_{94}Zr_6$	1.5	815	865	50	0.60	100	0.64	1.0
実施例 7	$(Co_{0.705}Fe_{0.045}B_{0.15}Si_{0.10})_{96}Hf_4$	0.5	820	865	45	0.59	100	0.60	1.5
実施例 8	$(Co_{0.705}Fe_{0.045}B_{0.15}Si_{0.10})_{94}Hf_6$	1.0	825	875	50	0.60	100	0.57	1.2
実施例 9	$(Co_{0.705}Fe_{0.045}B_{0.15}Si_{0.10})_{96}Ta_4$	0.5	830	875	45	0.59	100	0.58	1.4
実施例 10	$(Co_{0.70}Fe_{0.04}Ga_{0.03}B_{0.14}Si_{0.09})_{96}Nb_4$	1.5	815	870	55	0.60	100	0.59	0.75
比較例 1	$Co_{70.5}Fe_{4.5}B_{15}Si_{10}$	0.5	結晶質						
比較例 2	$(Co_{0.705}Fe_{0.045}B_{0.15}Si_{0.10})_{98}Nb_2$	0.5	結晶質						
比較例 3	$(Co_{0.705}Fe_{0.045}B_{0.15}Si_{0.10})_{89}Nb_{11}$	0.5	結晶質						
比較例 4	$(Co_{0.8}B_{0.2})_{96}Nb_4$	0.5	結晶質						
比較例 5	$(Co_{0.8}Si_{0.2})_{96}Nb_4$	0.5	結晶質						
比較例 6	$(Co_{0.7}B_{0.1}Si_{0.1})_{96}Nb_4$	0.5	結晶質						
比較例 7	$(Co_{0.7}B_{0.1}Si_{0.2})_{96}Nb_4$	0.5	結晶質						

【0023】

図 1 に、実施例 2 により得られた直径 1.0 mm の casting 棒の断面組織の光学顕微鏡写真を示す。図 1 に示すように、光学顕微鏡写真では、 casting 欠陥と研磨傷のほか、結晶粒子のコントラストが見られず、金属ガラスが形成されたことが明らかである。

【0024】

実施例 11: $(Co_{0.705}Fe_{0.045}B_{0.15}Si_{0.10})_{96}Nb_4$,

実施例 12: $(Co_{0.705}Fe_{0.045}B_{0.15}Si_{0.10})_{94}Nb_6$,

実施例 13: $(Co_{0.705}Fe_{0.045}B_{0.15}Si_{0.10})_{92}Nb_8$

上記組成を有する溶融合金をそれぞれ通常のメルトスピン法で急冷凝固し、厚さ 0.025 mm、幅 2 mm のリボン材を作製した。図 2 に、実施例 11, 12, 1

3 および比較例 2 のリボン材の熱分析曲線を示す。図 2 に示すように、Nb の含有量が 4 原子%~8 原子% のとき、40 K 以上と広い ΔT_x が得られていることがわかる。

【0025】

図 3 に、実施例 2 により得られた鑄造棒、実施例 2 と同じ組成で直径が 0.5mm の鑄造棒、および実施例 11 により得られたリボン材の熱分析曲線を示す。図 3 に示すように、リボン材とバルク材との差がないのが分かる。

【0026】

図 4 に、実施例 2 により得られた鑄造棒および実施例 11 により得られたリボンの磁気特性を試料振動型磁気測定装置を用いて測定した I-H ヒステリシス曲線を示す。実施例 2 および実施例 11 とも優れた軟磁気特性を示していることがわかる。

【0027】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の Co 基金属ガラスは、ガラス形成能に優れ、臨界厚さまたは直径が 1.5 mm 以上の値を有し、銅製鑄型鑄造により金属ガラスを得られる高いガラス形成能を持つ合金系であるから、優れた軟磁気特性、高い飽和磁化を有する大型の金属ガラス製品を実用的に作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、実施例 2 により得られた鑄造棒の断面組織を示す図面代用の光学顕微鏡の写真である。

【図 2】

図 2 は、実施例 10, 11, 12 および比較例 2 により得られたリボンの熱分析曲線を示すグラフである。

【図 3】

図 3 は、実施例 2 により得られた鑄造棒および実施例 11 により得られたリボンの熱分析曲線を示すグラフである。

【図 4】

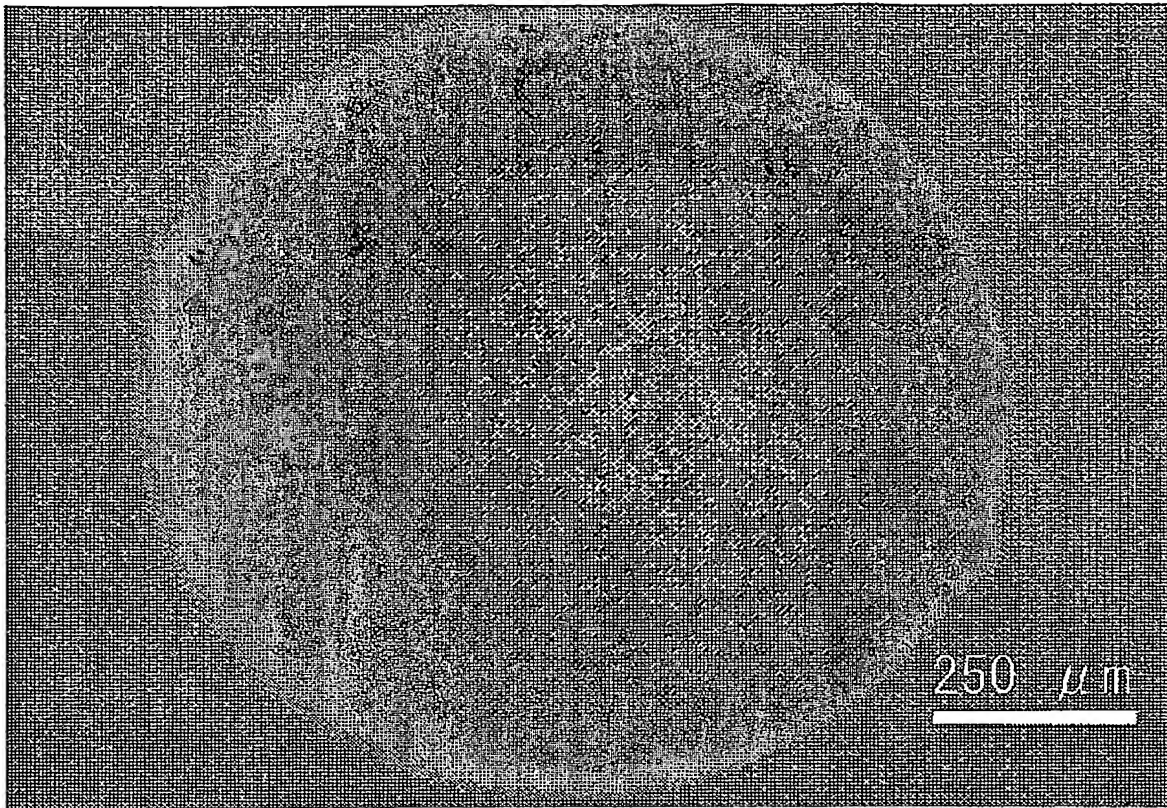
図4は、実施例2により得られた鑄造棒および実施例11により得られたリボンの磁気特性を試料振動型磁気測定装置を用いて測定したI-Hヒステリシス曲線を示すグラフである。

【図5】

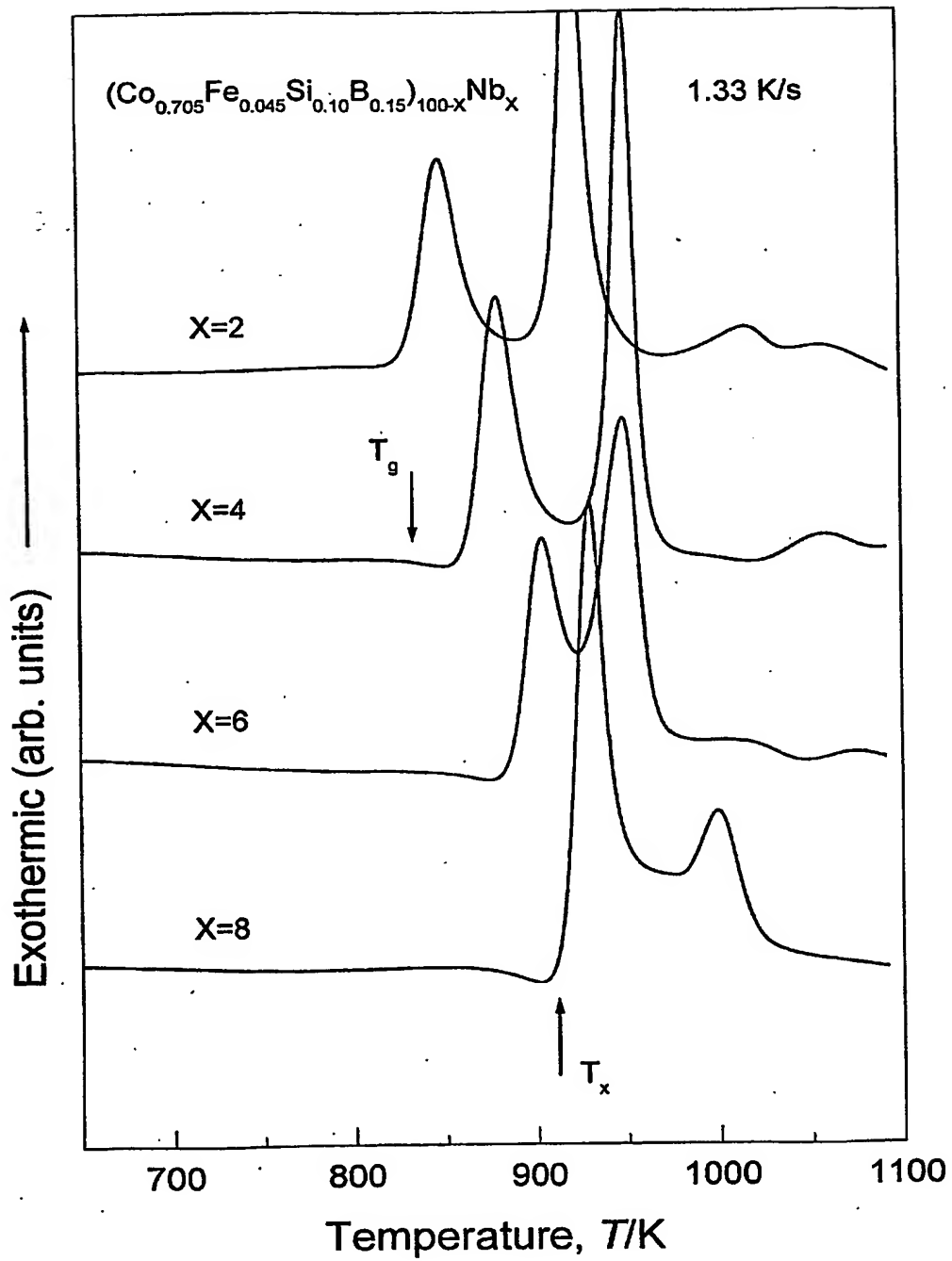
図5は、金型鑄造法により鑄造棒の合金試料を作製するのに用いる装置を側面から見た概略図である。

【書類名】 図面

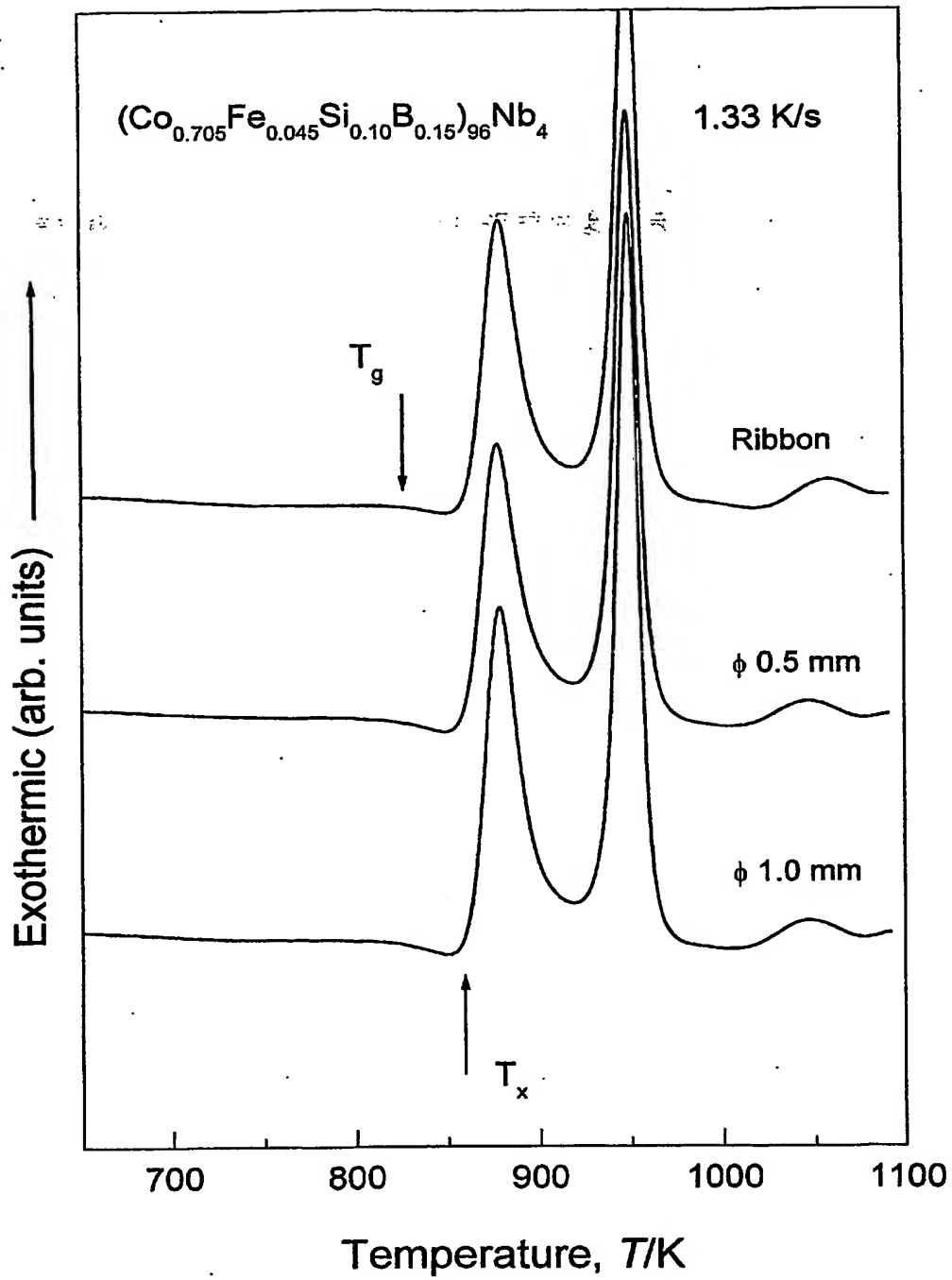
【図 1】



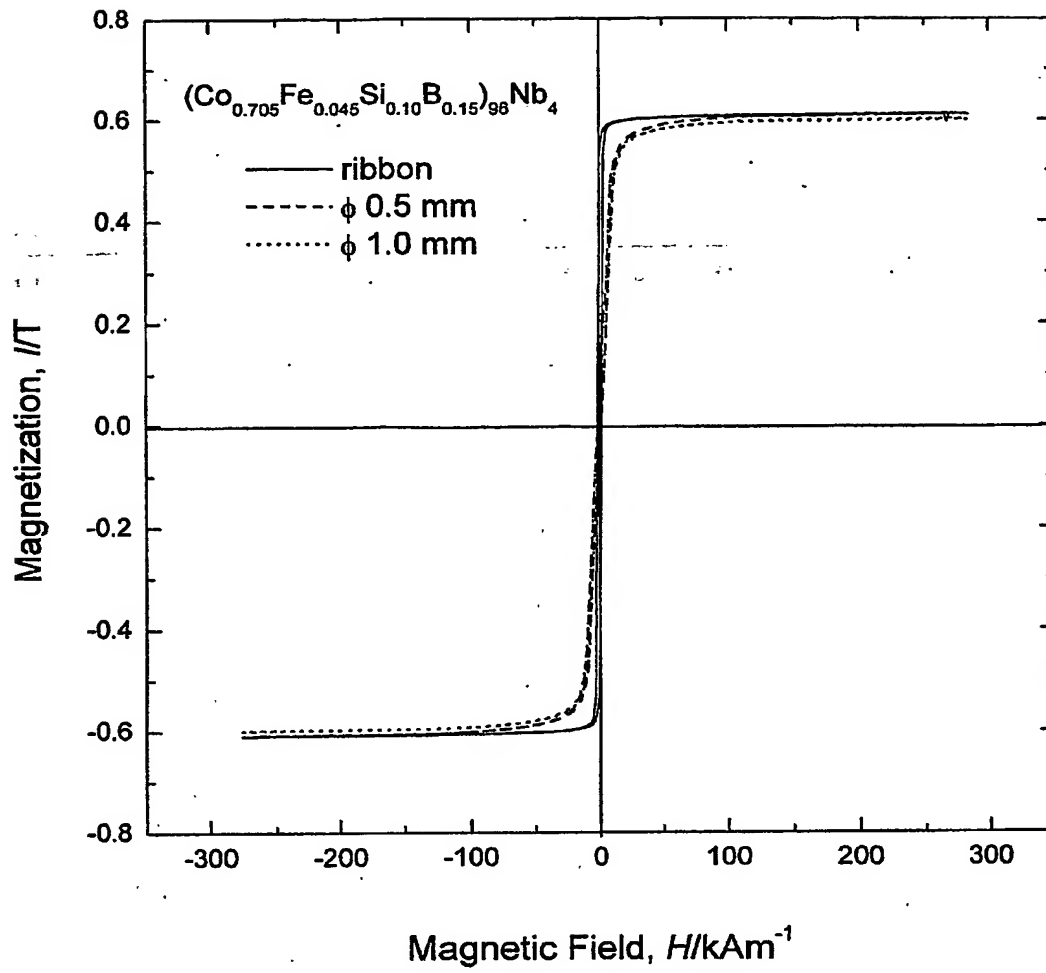
【図 2】



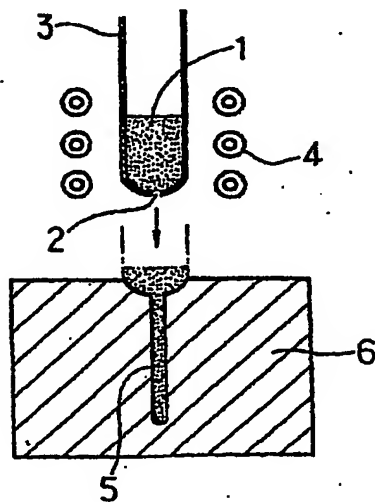
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来のCo-Fe-B-Si系金属ガラスは、ガラス形成能が低いため、厚さ1 mm以上の金属ガラス棒の作製が不可能で、実用性に限界がある。バルク金属ガラスが得られる優れた軟磁性Co-Fe-B-Si系金属ガラスの開発は金属ガラス製品の応用分野を大きく拡張する鍵となっている。

【構成】 下記の組成式で表され、過冷却液体の温度間隔 ΔT_x が40 K以上で、換算ガラス化温度 T_g/T_m が0.59であり、2.0 A/m以下の低い保磁力を有することを特徴とするガラス形成能が高い軟磁性Co基金属ガラス合金。



ただし、 a , b , n は原子比であり、 $0.1 \leq a \leq 0.17$, $0.06 \leq b \leq 0.15$, $0.18 \leq a + b \leq 0.3$, $0 \leq n \leq 0.08$, M はZr, Nb, Ta, Hf, Mo, Ti, V, Cr, Pd, Wのうちの一種または二種以上の元素であり、 $3\text{原子}\% \leq x \leq 10\text{原子}\%$ である。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

1998年 2月24日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名

科学技術振興事業団

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant:

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.